

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250123

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

C08L 9/08

C09J109/10

H01M 4/02

(21)Application number : 07-074541

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 07.03.1995

(72)Inventor : KASAI KIYOSHI
MEYA MITSURU
HIRAHARU AKIO

(54) AQUEOUS BINDER FOR FORMING BATTERY ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture an aqueous binder for forming a battery electrode less in a characteristic change, by preparing the aqueous binder having the main component of styrene-butadiene copolymer latex wherein butadiene bond containing quantity and gel containing quantity are specified.

CONSTITUTION: Styrene-butadiene copolymer latex (a particle diameter of 0.01-0.5μm degree), having butadiene bond containing quantity of 40-98wt.% and a gel containing quantity (polymer solubility to toluene) is 20-74wt.%, is prepared to manufacture an aqueous binder for forming a battery electrode. This latex solution is mixed with carbonaceous material, an active material, (a mean particle diameter of 0.1-50μm degree) to be applied onto a base material to be dried, thereby obtaining a battery electrode for a secondary battery. Consequently, a secondary battery can be obtained which is many in the number of a charge/discharge frequency and bearable in use and preservation for a long time.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250123

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	類別記号	序内整種番号	P I	技術表示箇所
H 01 M 4/62			H 01 M 4/62	Z
C 08 L 9/08	L BD		C 08 L 9/08	L BD
C 09 J 109/10	J DN		C 09 J 109/10	J DN
H 01 M 4/02			H 01 M 4/02	D

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-74541	(71) 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日 平成7年(1995)3月7日	(72) 発明者 笠井 澄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
	(72) 発明者 目野 充 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
	(72) 発明者 平齊 晃男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 電池電極形成用水系バインダー

(57) 【要約】

【目的】 サイクル性、保存特性、安全性に優れた電池電極形成用水系バインダーを得る。

【構成】 ブタジエン含量が4.0～9.8重量%、かつグル含量が2.0～7.4重量%であるステレンブタジエンラテックスを主成分とする電池電極形成用水系バインダー。

(2)

特開平8-250123

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プタジエン結合含率が40～98重量%、かつゲル含率が20～74重量%であるステレンプタジエン共重合体ラテックスを主成分とする特徴とする電池電極形成用水系バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はサイクル性、保存特性、安全性に優れた電池電極形成用水系バインダーに関するものである。

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化軽量化は目ざましく、それに伴ない資源となる電池に対しても小型軽量化の要求が非常に大きい。かかる要求を満足するには従来の一般的な水系電解液を用いた電池では不可能なことから、非水系電池が注目されている。かかる非水系電池は小型、軽量化という点で優れた性能を有しており、リチウム電池に代表される一次電池、さらにはリチウム/二硫化チタン二次電池などが提案されており、その一部についてはすでに実用化されている。しかしながら、かかる非水系電池は高エネルギー密度、小型軽量といった性能面では優れているものの、鉛電池に代表される水系電池に比べ出力特性に難点があり、広く一般に用いられるまでに至っていない。特に出力特性が要求される二次電池の分野ではこの欠点が実用化を妨げている一つの要因となっている。非水系電池が出力特性に劣る原因是水系電解液の場合イオン導度が高く、通常 $10^{-1}\Omega\text{-}1\Omega\text{-}1\text{C M-1}$ オーダーの値を有するのに対し、非水系の場合通常 $10^{-2}\sim 10^{-4}\Omega\text{-}1\text{C M-1}$ と低いイオン導度しか有していないことに起因する。かかる問題点を解決する一つの方法として電極面積を大きくすること、すなわち薄膜・大面積の電極を用いることが考えられる。従来電極の成形方法としては、電極活性物質と有機重合体を混合し、圧縮形成する方法が一般的である。かかる方法の場合、絶縁性物質であるバインダーの電極活性物質に対する影響が比較的少なく、また用いるバインダーの種類、形状も制限が少ないという利点がある反面、薄膜・大面積の電極を製造することが極めて困難である。一方薄膜・大面積の電極が容易に得られ非常に好都合である反面、絶縁性物質であるバインダーの電極活性物質に対する影響が著しく大きく、該電極を電池に組み立てた場合、例えば著しい過電圧の上昇がみられ実用的な方法ではなかった。また、水系のバインダーとして、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、スターチなどの水溶性ポリマーあるいはブタジエン結合含率が高いステレンブタジエン共重合体ラテックスが知られている(特開平5-74461)。しかし、水溶性ポリマーは電極活性物質の表面に均一に付着す

るためにバインダー性能に劣り、また、高いブタジエン結合含率のステレンブタジエン共重合体ラテックスでは粒子が柔らかいため電極活性物質粒子の表面に付着した後、電池使用中に変形移動するためと考えられるが、電池の使用中における特性変化が生じるとの問題があった。

【発明が解決しようとする課題】 上記の状況をもとに、本発明では炭素質材料を電極活性物質とする電池、主に二次電池において、電池使用中あるいは保存中において特性変化の少ない性能を示す電極を形成するための水系バインダーを提供する。

【0002】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、各種の水系ポリマーラテックスを観察検討し、従来、電流効率と特性変化の点で使用できないとされていたゲル含率の低いステレンブタジエン共重合体ラテックスでも特性変化の少ない電池電極が形成されることを見い出して、本発明に到達した。すなわち本発明は、活性物質である炭素質材料と混和し基材上に塗布した後、乾燥して電池電極を形成するにおいて用いるブタジエン結合含率が40～98重量%、かつゲル含率が20～74重量%であるステレンブタジエン共重合体ラテックスを主成分とする特徴とする電極形成用水系バインダーである。

【0003】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明のステレンブタジエン共重合体ラテックスは通常の乳化重合法で合成されるものであり、ブタジエン結合含率が40～97重量%、好ましくは40～90重量%、ステレン3～60重量%、好ましくは10～60重量%、ステレンおよびブタジエンと共重合可能な他のポリマー0～50重量%である。ブタジエン結合含率が40重量%未満の場合は電極の接着強度および柔軟性に欠ける。また98重量%を超えると接着強度に欠ける。ステレンおよびブタジエン以外の共重合可能なモノマーを使用することができ、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル、さらにアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸を使用することができる。特にエチレン性不飽和カルボン酸としてはイタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸を使用することが、電極の接着強度の面で好ましい。さらに該ポリマーのゲル含率が20～74重量%、好ましくは30～70重量%である。ここでゲル含率とは、トルエンに対するポリマーの溶解度である。ステレンブタジエン共重合体ラテックスのポリマーのゲル含率が74重量%を超えると本用途でのポリマーのバインダー性能が不足して接着強度が劣り、これに対応するためにバインダー量を増やすと過電圧が上昇するとの問題があり、高い特性の電池を得ることができな

(3)

特開平8-250123

3

い。一方、ゲル含量が20重量%未満では、電極を形成し加熱乾燥するときにポリマーフローが生じて活物質を過度に覆い、やはり過電圧が上昇し使用できなくなる。このため、本発明のスチレンブタジエン共重合体ラテックスのポリマーのゲル含量は20～74重量%であり、好ましくは30～70重量%、さらに好ましくは40～60重量%である。ゲル含量がなぜこのように大きな影響を電池特性に与えるかは定かではないが、バインダーが電池電極活物質の接着のために不可欠の材料であるとともに、活物質粒子の表面を覆うことで活物質の活性を落とす作用をすることによると考えられる。ゲル含量の調整には、重合温度の調整、重合開始割合の調整、重合転化率の調整、追鎖移動剤量の調整などの一般的な方法が用いられる。特に限定するものではないが、好ましくは該スチレンブタジエン共重合体ラテックスの粒子径は0.01～0.5μm、より好ましくは0.01～0.3μmである。

【0004】該ラテックスの配合量は特に限定するものではないが、通常負極活物質100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。0.1重量部未満では良好な接着力が得られず、20重量部を超えると過電圧が著しく上昇し電池特性に悪影響をおよぼす。また、塗工液の固形分濃度は特に限定するものではないが、通常30～65重量%、好ましくは40～65重量%である。さらに本発明の電池電極には、添加剤として水溶性増粘剤を本発明のスチレンブタジエン共重合体ラテックス固形分100重量部に対して2～60重量部用いてよい。水溶性増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、酸化スター、リソ酸化スター、カゼインなどが含まれる。本発明の電池電極は、活物質とスチレンブタジエン共重合体ラテックスと必要に応じて水溶性増粘剤からなるが、必ずしもこれ以外の成分を排除するものではない。例えば、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ビロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどの分散剤、さらにラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤などの添加剤を加えたものも含まれる。本発明で用いる炭素質材料の平均粒径は電流効率の低下、スラリーの安定性の低下、また得られる電極の塗膜内の粒子間抵抗の増大などの問題より、0.1～50μ、好ましくは3～25μ、さらに好ましくは5～15μの範囲であることが好適である。スラリーは塗工液として基材上に塗布し、前記の条件での加熱、乾燥され、電池負極が成形される。この時要すれば集電体材料と共に成形してもよいし、また別法としてアルミ箔、銅箔などの集電体を基材として用いることもできる。また、かかる塗布方法としてリバースロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアーナイフ法など任意のコーナーヘッドを用

4

いることができる。乾燥方法には特に制限はないが、放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。

【0005】本発明の電池電極は水系電池、非水系電池のいずれにも使用し得るが、非水系電池の負極として用いた場合、特に優れた電池性能を得ることができる。本発明の電池電極を用いて、非水系電池を組み立てる場合、非水系電解液の選択としては特に限定されないが、アルカリ二次電池での例を示せば、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、CF₃SO₃Li、LiPF₆、LiI、LiAlCl₄、NaClO₄、NaBF₄、NaI、(n-Bu)₄NCLO₄、(n-Bu)₄NBF₄、KPF₆などが挙げられる。また用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物などを用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1、4-ジオキサン、アニソール、モノグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレニトリル、ベンゾニトリル、1、2-ジクロロエタン、ヤーブチロラクトン、ジメトキシンエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒などを挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、用いる正極材料としては特に限定されるものではないが、例示すれば、MnO₂、MoO₃、V₂O₅、V₆O₁₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Li_{1-(x)}CoO₂、Li_{1-(x)}NiO₂、Li_xCoySnzO₂、Ti₂S₂、Ti₂S₃、MoS₃、FeS₂、Cu₂F₂、Ni₂F₂などの無機化合物、フッ化カーボン、グラファイト、気相成長炭素繊維および/またはその粉碎物、PAN系炭素繊維および/またはその粉碎物、ビッチ系炭素繊維および/またはその粉碎物などの炭素材料、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子などが挙げられる。特にLi_{1-(x)}CoO₂、Li_{1-(x)}NiO₂、Li_xCoySnzO₂、Li_{1-(x)}Co_(1-x)Ni_yO₂などのリチウムイオン含有複合酸化物を用いた場合、正負極共に放電状態で組み立てることが可能となり好ましい組み合わせとなる。さらに、要すればセバレーー、集電体、端子、絶縁板などの部品を用いて電池が構成される。また、電池の構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、

(4)

特開平8-250123

5

さらに要すればセパレーターを導層または複層としたペーパー型電池、または正極、負極、さらに要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池などの形態が一例として挙げられる。

【0006】

【実施例】以下に実施例にて本発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明でゲル含量は下記のようにして求めれる。

ゲル含量の測定法：0.5Nアンモニア水および0.5N塩酸でpH8に調整したラテックスを120°Cで1時間乾燥させて成績させた後、ポリマー重畳の100重畠部のトルエンに浸せきし、3時間振とう後200メッシュのフィルターで通過して不溶分を採取し、120°Cで1時間乾燥させて不溶分の重畠を測定し、次式でゲル含量を求めめた。

$$\text{ゲル含量} = (\text{トルエン不溶分重畠}/\text{浸せき前重畠}) \times 100 (\%)$$

実施例1～6、比較例1～3

ニードルコアクス粉砕品（平均粒径12μm）100重畠部と表1のポリマー組成で乳化重畠して得られたスチレンブタジエン共重合体ラテックス固形分で6重畠部、*

6

* 増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液を固形分で1重畠部、0.5Nアンモニア水0.5重畠部を加え、よく混合分解して塗工液を得た。厚さ10μmのニッケル金属箔を基材としてロールコーテーでこの塗工液を120g/m²の厚さで塗工し乾燥した。これにより厚さ130μmのシート状の負極を得た。一方平均粒径2μmのL1:0.03C0.95S0.042O2100重畠部とグラファイト粉7.5重畠部、アセチレンブラック2.5重畠部を混合し、フッ素ゴムのメチルイソブチルケトン溶液（濃度4重畠%）を50重畠部加え混合搅拌し塗工液とした。市販A1箱（厚さ15μ）を基材としてこの塗工液を290g/m²で塗布乾燥し、厚さ110μの正極を得た。この負極、正極を0.9cm×5.5cmに切り出してリチウム二次電池を組み立てた。これを実施例1～6、比較例1～3とする。この電池を4.2Vまで充電し、10mAで2.5Vまで放電するサイクルを繰り返した。これらの電池の充放電サイクルにおける過電圧、充放電サイクルでの容量保持率、促進保存条件下での容量変化を表2に示す。

【0007】

【表1】

	実験例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
BD	66	65	65	43	85	44	65	37	37
ST	32	93	27	49	12	43	33	55	50
MMA	—	—	5	5	—	10	—	5	10
アクツル	1	—	2	1	1	1	—	1	1
イクコン	2	2	1	2	2	2	2	2	2
ゲル含量 (W/W)	52	71	23	50	70	72	77	51	69

BD: ブタジエン
ST: スチレン

【0008】

※※【表2】

	過電圧 V	容量保持率(%) (1サイクル目)			100%充電して 40°C×1日間保存後の 容量の低下率 (%)
		10サイクル	100サイクル	300サイクル	
実 例	1 0.01	99.9	98.1	97.2	3.2
	2 0.02	99.8	97.1	96.2	4.2
	3 0.02	99.9	98.1	97.1	3.7
	4 0.01	99.8	97.8	96.0	3.2
	5 0.01	99.8	99.2	96.6	4.0
	6 0.01	99.8	98.1	96.2	3.3
比 較	1 0.06	99.0	97.2	82.1	24.7
	2 0.08	98.7	92.1	80.0	17.6
	3 0.10	99.0	90.0	75.1	21.6

【0009】

50 【発明の効果】本発明の電池バインダーは高性能の電

(5)

特開平8-250123

7

池、特に充放電回数が大きく、長期の使用と保存に耐え

8

る二次電池を得るために好適である。